

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-115440

⑤ Int. Cl. 4

識別記号

厅内整理番号

④公開 昭和62年(1987)5月27日

G	03	C	1/71
C	08	L	25/18
G	03	C	1/00

LEK
311

8205-2H
7602-4J
7267-2H

審査請求 未請求 発明の数 3 (全7頁)

④発明の名称 ホトレジスト組成物および α -置換オルガノメチルビニルアリアル
 エーテル材料

②特 願 昭61-223978

②出 願 昭61(1986)9月24日

優先權主張 ③2 1985年9月27日 ③3 米國(U S) ③1 780768

⑦発 明 者 ジェームズ・ビンセン
ト・クリベロ

アメリカ合衆国、ニューヨーク州、クリフトン・パーク、
カールトン・ロード、756番

⑦出 願 人 ゼネラル・エレクトリ
ック・カンパニイ

アメリカ合衆国、12305、ニューヨーク州、スケネクタデ
イ、リバーロード、1番

⑦代理人 弁理士 生沼 徳二

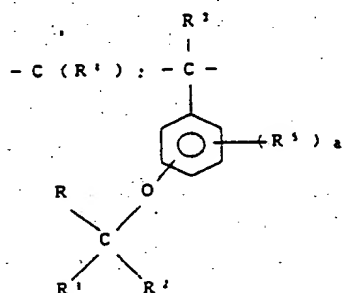
明 細 費

1. 発明の名称

ホトレジスト組成物およびヒート交換オルガノ
メチルビニルアリールエーテル材料

2. 特許請求の範囲

1. (A) 本質的に次式：



【式中の R は C₍₁₋₈₎ アルキル基および C₍₆₋₁₄₎ アリール基よりなる群から選ばれる一価の基で、R¹ および R² は同じか異なる一価の C₍₁₋₈₎ アルキル基で、R³ は水素および C₍₁₋₃₎ アルキルから選ばれる一価の基で、R⁴ は水素、C₍₁₋₃₎ アルキルおよびこれらの組合せから選ばれる一価

の基でR³は同じか異なるC₍₁₋₈₎アルキル基、
Cl、Br、NO₂、CN、C₍₁₋₈₎アルコキシおよび
C₍₁₋₈₎アルキルエステルから選ばれ、aは0-
2に等しい]の化学結合単位よりなるポリスチレ
ン、

(B) 有効量のカチオン性光開始剤および

(C) 成分 (A) 1 部当り 10 - 95 部の

不活性有機溶剤

を含むホトレジスト組成物。

2. 重合体が化学結合した4-tert-ブトキシシチレン単位よりなる特許請求の範囲第1項記載のホトレジスト組成物。

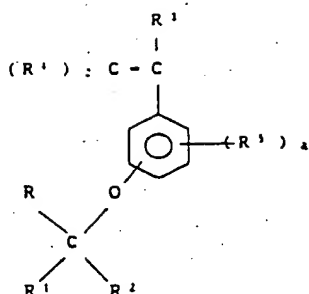
3. 重合体が化学結合した4-*t*-ブトキシ- α -メチルスチレン単位よりなる特許請求の範囲
第1項記載のホトレジスト組成物。

4. 光開始剤としてジアリールヨードニウム塩を用いる特許請求の範囲第1項記載のホトレジスト組成物。

5. 光開始剤としてトリアリールスルホニウム塩を用いる特許請求の範囲第1項記載のホトレジ

スト組成物。

6. 次式:



〔式中のRはC₍₁₋₈₎アルキル基およびC₍₆₋₁₄₎アリール基よりなる群から選ばれる一価の基で、R¹およびR²は同じか異なる一価のC₍₁₋₈₎アルキル基で、R³は水素およびC₍₁₋₃₎アルキルから選ばれる一価の基で、R⁴は水素、C₍₁₋₃₎アルキルおよびこれらの組合せから選ばれる一価の基でR⁵は同じか異なるC₍₁₋₈₎アルキル基、Cl、Br、NO₂、CN、C₍₁₋₈₎アルコキシおよびC₍₁₋₈₎アルキルエステルから選ばれ、aは0-2に等しい〕のアルケニルアリールエーテル。

ルキル基で、R³は水素およびC₍₁₋₃₎アルキルから選ばれる一価の基で、R⁴は水素、C₍₁₋₃₎アルキルおよびこれらの組合せから選ばれる一価の基でR⁵は同じか異なるC₍₁₋₈₎アルキル基、Cl、Br、NO₂、CN、C₍₁₋₈₎アルコキシおよびC₍₁₋₈₎アルキルエステルから選ばれ、aは0-2に等しい〕の化学結合単位よりなる重合体。

3. 発明の詳細な説明

発明の背景

種々の感光性重合体を種々の光増感剤と組合せて用いて、紫外線照射時に重合体に架橋を起すことが行われており、このような重合体の例として、メリル(Merrill)が米国特許第2,948,610号でアジド重合体を開示し、またミンスク(Minsk)が米国特許第2,725,372号でポリビニルアルコールの不飽和エステルを開示し、これらはそれぞれイーストマン・コダック社(Eastman Kodak)のホトレジストKPRおよびKMERである。

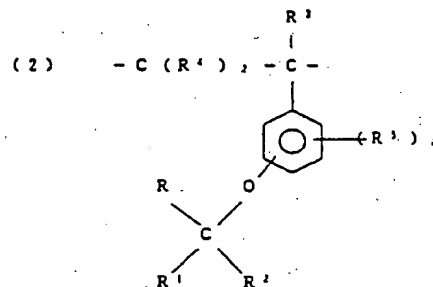
イトウらの米国特許第4,491,628号に、

7. 4-tert-ブトキシスチレンである特許請求の範囲第6項記載のアルケニルアリールエーテル。

8. 4-tert-ブトキシ-α-メチルスチレンである特許請求の範囲第6項記載のアルケニルアリールエーテル。

9. 3-tert-ブトキシスチレンである特許請求の範囲第6項記載のアルケニルアリールエーテル。

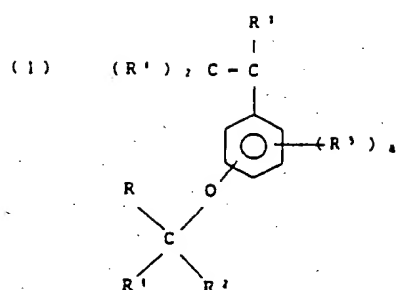
10. 本質的に次式:



〔式中のRはC₍₁₋₈₎アルキル基およびC₍₆₋₁₄₎アリール基よりなる群から選ばれる一価の基で、R¹およびR²は同じか異なる一価のC₍₁₋₈₎ア

ルキルエステルやtert-ブチルカーボネートなどの反復側基を有するポリスチレンのような重合体を光開始剤と組合せて用いることが開示されている。紫外線に暴露すると酸が発生し、これがスチリルtert-ブチルエステルまたはスチリルtert-ブチルカーボネートを対応する塩基可溶性フェノールに転化する。増感剤の波長を変える増感剤をこのホトレジストに加えることもできる。イトウらのポジまたはネガ型ホトレジスト組成物は従来のホトレジストより著しく有利であるが、ポリ-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレンまたは対応するポリ-tert-ブトキシカルボニルオキシ-α-メチルスチレンを紫外線に暴露すると、二酸化炭素およびイソブチレンの両方、すなわち過剰量の気体状副生物が生成する。塩基水溶液に可溶性生成物またはn-ヘキサンと塩化メチレンの混合物に可溶性生成物に転化でき、しかも過剰量の気体状副生物を発生しない、重合体材料を用いたポジまたはネガ型ホトレジスト組成物が得られれば望ましい。

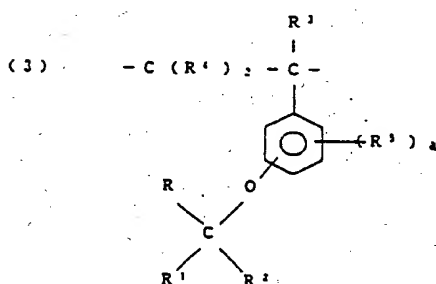
本発明は、次式：



〔式中のRはC₍₁₋₈₎アルキル基およびC₍₆₋₁₄₎アリール基よりなる群から選ばれる一価の基で、R¹およびR²は同じか異なる一価のC₍₁₋₈₎アルキル基で、R³は水素およびC₍₁₋₃₎アルキルから選ばれる一価の基で、R⁴は水素、C₍₁₋₃₎アルキルおよびこれらの組合せから選ばれる一価の基でR⁵は同じか異なるC₍₁₋₈₎アルキル基、Cl、Br、NO₂、CN、C₍₁₋₈₎アルコキシおよびC₍₁₋₈₎アルキルエステルから選ばれ、aは0-2に等しい〕のt-置換オルガノメチルビニルアリールエーテル、例えばt-ブチルビニルアリ-

本発明によれば、

(A) 本質的に次式：



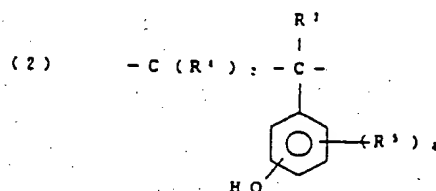
〔式中のR、R¹、R²、R³、R⁴およびR⁵およびaは前記定義の通り〕の化学結合単位よりなるポリスチレン、

(B) 有効量のカチオン性光開始剤、および

(C) 成分(A) 1部当り10-95部の不活性有機溶剤を含むホトレジスト組成物が提供される。

R、R¹、R²およびR³に含まれる一価のアルキル基は、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシルであり、R³および

ルエーテルが重合でき、得られる重合体が有効量のアリールオニウム塩(後述)と組み合わせるとホトレジストとして使用できることを見出してなしたものである。こうして得られるホトレジストは、次式：

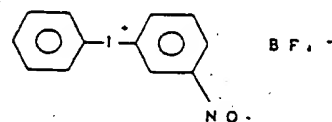
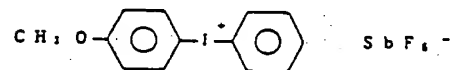


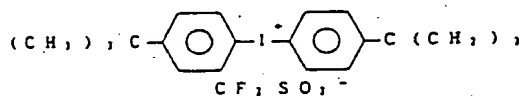
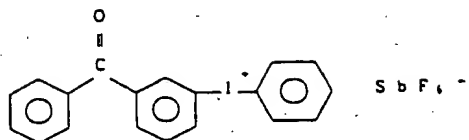
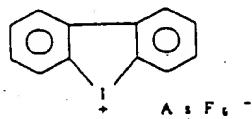
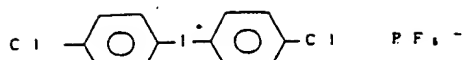
〔式中のR³、R⁴、R⁵およびaは前記定義の通り〕の化学結合単位を多量有するポジ型ホトレジストに転化することができる。本質的に式(2)の化学結合単位よりなる塩基可溶性重合体を生成する結果として、有利なことには、イソブチレンのような不飽和オレフィンが生成し、イトウらのホトレジスト法で生じる二酸化炭素のような気体状副生物を余分に発生することはない。

発明の概要

R⁴に含まれる一価の基は、例えば、水素またはRに含まれるC₍₁₋₃₎アルキルである。そのほかにRはフェニル、トリル、キシリルまたはこれらの置換されたものとなり得、一方R⁵はメトキシ、エトキシ、カルベトキシなどとなり得る。

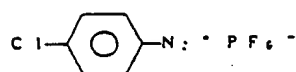
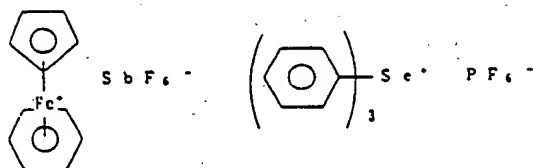
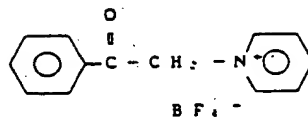
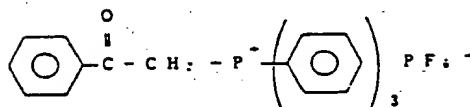
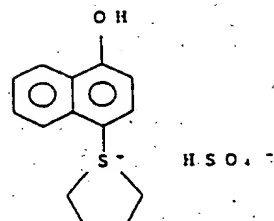
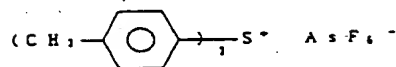
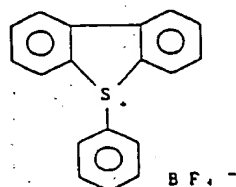
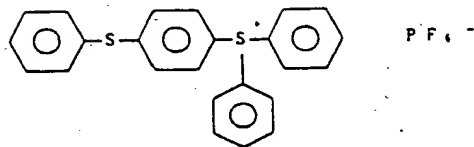
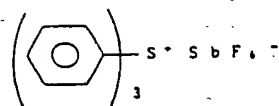
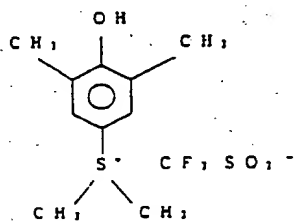
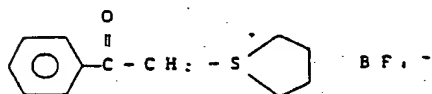
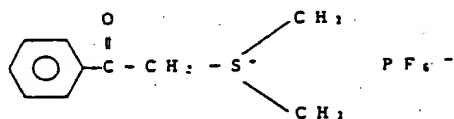
本発明の実施にあたって使用できるカチオン性光開始剤は、例えばジアリールヨードニウム塩であり、具体例には下記のものがある。





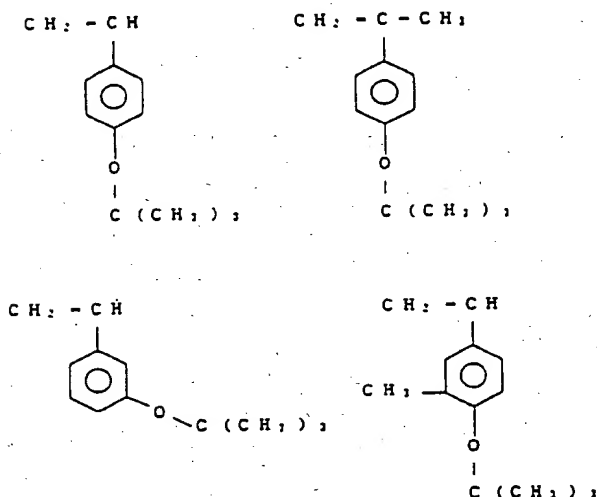
アリールスルホニウム塩も含まれ、その具体例には下記のものがある。

本発明の実施にあたって使用できる別のカチオン性光開始剤は、例えば次のものである。



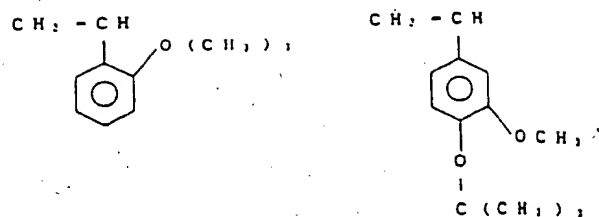
光開始剤の有効量は、前述した成分(A)、(B)および(C)のホトレジスト組成物の全重量に基づいて0.5-20重量%の光開始剤である。

式(1)に含まれるt-ブチルビニルアリアルエーテルの具体例には次のものがある。

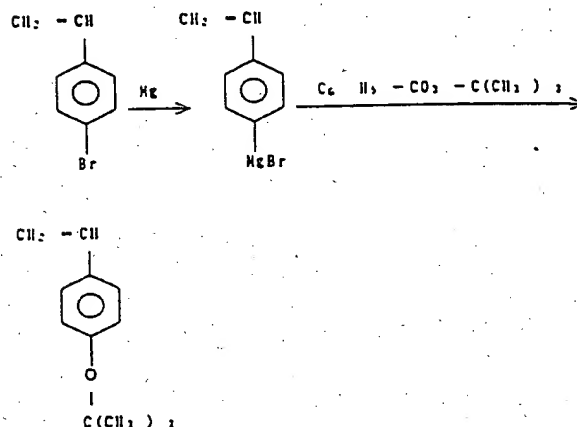


式(1)のt-ブチルビニルアリアルエーテルを本質的に式(3)の化学結合単位よりなる重合体に重合させるには、有効量の重合触媒、例えば過酸化ベンゾイル、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ラウロイル、過酸化ジクミル、t-ブチルペルオキシピバレート、過酸化プロピオニルなどを用いて重合を行うことができる。重合触媒の有効量は、触媒と式(1)の範囲内のt-ブチルビニルアリアルエーテルとの重量に基づいて0.1-5重量%の触媒である。式(1)のt-ブチルビニルアリアルエーテルの重合は、真空や貴ガスのような不活性雰囲気中で、不活性有機溶剤の存在下、25℃-180℃の範囲の温度で行うことができる。不活性有機溶剤としては、例えばベンゼン、トルエン、水、エタノール、シクロヘキサン、キシレン、クロロベンゼン、ジメチルホルムアミド、イソプロピルアルコールなどが適当である。

本質的に式(3)の化学結合単位よりなる本発明のホトレジスト組成物と組合せて用い得る不活



式(1)のt-ブチルアリアルビニルエーテルを製造する好適な方法は、例えば次の通りである。



性有機溶剤としては、例えば、1,2-ジメトキシエタン、セロソルブアセテート、シクロヘキサノン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、クロロベンゼン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、ジオキサンなどが適当である。

特定の実施態様では、増感剤を本質的に式(3)の化学結合単位よりなるホトレジストと組合せて用いて、ホトレジストのスペクトル応答を長波長側へずらすことができる。これらの増感剤は、本質的に式(3)の化学結合単位よりなるポリスチレン、光開始剤および有機溶剤よりなるホトレジスト組成物の重量に基づいて、0.025-5重量%の量用いることができる。これらの増感剤の例には、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、アントラセン、ペリレン、ルベレン、ベンゾフェノン、アントラキノン、クリセン、アクリジンイエロー、9,10-ジフェニルアントラセン、9-エトキシアントラセン、ミヒラーケトン、ピレン、アントロン、チオキサントンがある。

本発明のホトレジスト組成物では、波長227-600nm(ナノメータ)の紫外線を用いた場合に、良好な結果が得られることを確かめた。しかし、場合によっては、電子ビームやX線も使用できる。ネガ型ホトレジストが望ましい場合には、ホトレジストを適当な支持体に標準のスピンキャスト法で塗布し、照射して酸触媒を遊離させた後、希塩基水溶液の代りに有機溶剤の混合液、例えばn-ヘキサンと塩化メチレンを用いることができる。

当業者が本発明をうまく実施できるように、以下に実施例を限定としてではなく例示として説明する。部はすべて重量基準である。

実施例1

窒素雰囲気下で激しくかき混ぜながら、6.2g(0.34モル)の4-クロロステレンおよび250mlの乾燥蒸留テトラヒドロフランを8.9g(0.37モル)のマグネシウム金属切り屑に、十分なテトラヒドロフランで切り屑をおおうようにして、添加した。発熱反応を外部冷却によ

物の構造と一致していた。

元素分析

計算値(C₁₂H₁₆O) C 81.82%; H 9.09%

実測値 C 81.64%; H 8.89%

0.03gの2,2'-アソビスイソプロピロニトリルを5gの上記4-tert-ブトキシステレンに溶解した溶液を、窒素でバージした後、容器に密封した。混合液を密封条件下で70℃に18時間加熱した。固形物が得られ、これを塩化メチレンに溶解し、メタノール中で沈澱させた。生成物を小片に切断し、メタノールで洗い、減圧下80℃で1.2時間乾燥した。4.76gの生成物が得られ、これは収率95.2%であった。製造法および塩化メチレン中でのGPC分析に基づいて、この生成物はM_n=181,500g/molおよびM_w=437,000g/molのポリ-4-tert-ブトキシステレンであった。この重合体のガラス転移温度は103℃であった。

実施例2

実施例1の手順を繰返したが、本例では1.6

リ制御して温度を60℃以下に保った。発熱がやんだ後、反応混合物を60℃に0.5時間、マグネシウムの大部分が消費されるまで加熱した。塩-氷浴を用いて反応混合物を0℃に冷却し、4.4g(0.23モル)のtert-ブチルパーベンゾエートを80mlのテトラヒドロフランに溶解した溶液を温度を0℃-5℃の間に維持するような速度で加えた。添加完了後、かき混ぜながら2時間わたって温度を25℃まで上昇させた。次に反応混合物を1000mlの3%塩酸に注入した。生成した油を200mlのエチルエーテルで数回、水溶液から抽出した。エーテル層を10%水酸化ナトリウム水溶液で2回洗い、次いで水で、洗液が中性になるまで洗った。次にエーテル層を硫酸ナトリウム上で乾燥し、回転エバポレータを用いてエーテルを除去した。残った黄白色の油に少量のアイオノールを禁止剤として加え、生成物を分別蒸留した。沸点が45-46℃/0.03mmである4-tert-ブトキシステレンを収率20%で得た。プロトンNMRスペクトルを記録した。これは生成

9g(0.70モル)のマグネシウム金属および100g(0.56モル)の4-クロロ-α-メチルステレンを200mlのテトラヒドロフランに溶解して用いた。少量のヨウ化メチルを加えてグリニヤール反応を開始した。反応混合物を12時間還流した後、0℃で85gのtert-ブチルパーベンゾエートを300mlのエチルエーテルに溶解した溶液を添加した。4,4'-ジイソプロベニルビフェニルと同一される結晶生成物を油から分離し、混合物を濾過し、メタノールで洗ってこの油を回収した。メタノールをストリッピングした後、分別蒸留により4-tert-ブトキシ-α-メチルステレンを、沸点55-58℃/0.03mmの無色の液体として収率69.3%で単離した。

4-tert-ブトキシ-α-メチルステレンのカチオン重合を、窒素雰囲気中の密封条件下で、3.5gの4-tert-ブトキシ-α-メチルステレン、1mlの1,2-ジクロロエタンおよび0.04gの4-メトキシジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェートで行った。混合物を-28

てから -50°C に冷却し、450ワットのハノビア(Hanovia)中圧水銀アークランプを用いて1時間照射した。照射後、粘潤な重合体混合物を -30°C で0.5時間静置し、次いでメタノール中で沈澱させた。重合体を濾過し、メタノールで洗い、次いで真空下で乾燥し、 $M_n = 10,173$ g/モルおよび $M_w = 15,495$ g/モルのポリ-4-ブトキシ- α -メチルスチレン0.8 gを得た。

実施例3

実施例1をすべての点について繰返したが、本例では4-クロロスチレンの代りに3-ブロモスチレンを用いた。3-ブトキシスチレンである生成物を分別蒸留により精製し、沸点 $50-52^{\circ}\text{C}/0.05\text{ mm}$ の純粋な単量体を次の重合に用いた。0.36 gの2,2'-アゾビスイソブチロニトリルと15.0 gの3-ブトキシスチレンの混合物を真空下で重合フラスコに密封した。重合を 70°C で18時間行った。重合体を実施例1に記載した通りに単離した。

0.5 gのポリ-4-ブトキシスチレン、0.2 gのジ(4-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、0.0037 gのベリレンおよび5 mlのグライムを含有するホトレジスト溶液を製造した。この溶液を直径4インチのシリコンウェーハにスピンコートし、 100°C で30分間焼付けた。多重密度マスク付きのパーキン・エルマー(Perkin Elmer)111投影アライナを用いてウェーハを露光した。n-ヘキサンとクロロホルムの3:1混合液を用いて、ウェーハをネガモードで現像した。走査速度320で最良の結果が得られた。1.5 μm までのラインを解像し、2.5 μm のラインで解像度良好であった。

上述した実施例は、ホトレジスト組成物をマスクするのに用い得る極めて多数の変数ならびにアルケニルアリールエーテルおよびそれから得られる重合体のごく一部に関するものであるが、本発明は、実施例に先立つ説明からわかるように、はるかに広い範囲のホトレジスト組成物ならびにこ

実施例4

0.5 gのポリ-4-ブトキシスチレン、0.1 gのジ(1-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネートおよび7 mlのグライムよりなる溶液を、数個の直径3インチのシリコンウェーハにスピンコートした。次にウェーハを 100°C で30分間焼付け、次に金属接点材およびG.E. H3T7中圧水銀アークランプを用いてプリントした。2秒間の照射後、 100°C で5秒間の後焼付けを行った。ウェーハを1.6 N NaOHに1分間浸漬することによりウェーハを現像した。鮮明な輪郭のはっきりしたポジイメージが得られた。

ポリ-4-ブトキシ- α -メチルスチレンに基づくホトレジストを用いて、上記と同じ手順を繰返した。最初にシリコンウェーハを5秒間照射し、 100°C で10秒間の後焼付けをし、1.6 N NaOHで1分間現像することにより、ポジトーンのイメージが得られた。

実施例5

の組成物の製造に用いるアルケニルアリールエーテル材料に関することを理解すべきである。

特許出願人

ゼネラル・エレクトリック・カンパニー

代理人 (7630) 生 沼 徳 二